Untersuchungen über die Valenzbeanspruchung organischer Radikale

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Heinrich Düsterdiek
aus Neuhaus im Solling

Marburg 1926

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig
1926

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 2. Juli 1926.

Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1926.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554609_0038

Theoretischer Teil.

Auf Grund der Ansichten von Thiele und Werner über die Bindungsverhältnisse anorganischer und organischer Körper, Theorien, die dann von Kauffmann in seiner Valenzlehre verwendet wurden, hat man die früher bestehende Ansicht, daß die chemische Energie des Kohlenstoffs in vier unter sich gleiche Affinitätsbeträge geteilt sei, verlassen. Die Vorstellung von dem wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen ist statt dessen allgemein zur Anerkennung gelangt.

Wir nehmen jetzt an, daß wir uns zwar die Gesamtaffinität für jedes Atom als konstant vorzustellen haben, daß aber der Valenzwert der einfachen Bindung nicht mehr als konstante Größe anzusehen ist, sondern daß dieser Wert abhängt einerseits von der Natur der schon an das Atom gebundenen Gruppen, wie auch von der Natur der hinzutretenden Radikale.

Wenn also bei der Bindung eines Addenden ein Affinitätsbetrag beansprucht wird, der mehr als der Durchschnitt beträgt, wird für die Bindung nach einer anderen Richtung nur noch entsprechend weniger Valenzkraft zur Verfügung stehen. Und umgekehrt werden an einem Atom, das mit nur wenig Valenz beanspruchenden anderen Atomen oder Resten verbunden ist, stets noch unverbrauchte Affinitätskräfte vorhanden sein, die sog. Restvalenzen, von deren Wirksamkeit überhaupt der Eintritt einer Reaktion abhängen muß, wenn man dabei primär stets die Entstehung eines Anlagerungsproduktes annimmt.

Auf mancherlei Art hat man nun versucht, die Valenzbeanspruchung der verschiedenen Radikale, die Größe der von ihnen verbrauchten Affinitätsbeträge zu messen.

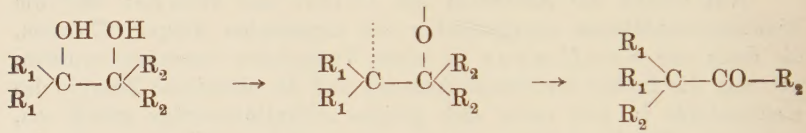
Mit Untersuchungen über die Haftfestigkeit von Radikalen am Kohlenstoffatom befaßten sich besonders Schlenk, Meerwein, Skraup, v. Auwers, Schönberg. Die Bindungsfestigkeit am Stickstoff untersuchten v. Auwers und v. Braun; die am Schwefel v. Braun und die am Arsen Steinkopf.

Meerwein[1]) studierte die Pinakolin-Umlagerung unsymmetrisch substituierter Pinakone. Er nimmt an, daß die Hydroxylgruppe des bei der Umlagerung austretenden Wassers an demjenigen Kohlenstoff-

[1]) A. 419, 121 (1919).

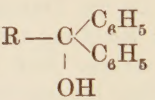
atom abgespalten wird, das durch viel Valenz beanspruchende Kohlenstoffbindungen belastet ist, so daß zur Bindung der Hydroxylgruppe nur noch geringe Affinitätsreste übrig bleiben.

Aus dem Ergebnis der Umlagerung schließt Meerwein dann auf die relative Haftfestigkeit der Hydroxylgruppen, und da diese von der Natur der mit demselben Kohlenstoffatom verbundenen Radikale abhängt, auf die Valenzbeanspruchung dieser Radikale.



Skraup[2]) verglich die Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse von Alkylbenzoxazolen zu o-Acyl-amino-phenolen. Die Reaktionsfähigkeit des Ringkohlenstoffatoms bei diesem Vorgange, das Bestreben zur Hydrolyse wird um so größer sein, je geringer die Valenzbeanspruchung des damit verbundenen Radikals, je größer also die Restvalenz jenes C-Atoms ist.

In einer anderen Arbeit[3]) untersuchte Skraup, wie fest in Carbinolen vom Typus:



die Hydroxylgruppe gebunden ist; er schließt, genau wie Meerwein bei der Pinakolinumlagerung, aus der Haftfestigkeit der Hydroxylgruppe auf die Valenzbeanspruchung des am selben Kohlenstoffatom haftenden Radikals.

Untersuchungen über die Haftfestigkeit von Radikalen am Stickstoffatom hat besonders v. Braun[4]) angestellt.

Durch Erwärmen von Amidchloriden aromatischer Säuren, an deren Stickstoffatom zwei verschiedene Reste haften, spaltet sich einer dieser Reste ab; ebenso tritt durch Behandlung tertiärer Amine mit Bromcyan einer der am Stickstoff befindlichen Reste als Bromid aus. Mit beiden Methoden stellt v. Braun durch einfache Reaktionen die Haftfestigkeit der einzelnen Reste direkt fest.

---

[2]) A. 419, 1 (1919).
[3]) B. 55, 1073 (1922).
[4]) B. 33, 1438 (1900) u. f. Jahrgänge, insbes. B. 55, 3165 (1922); B. 56, 1573, 2165 (1923); A. 436, 299 (1924); A. 445, 201 (1925).

Die Arbeiten von v. Auwers über Valenzbeanspruchung erstrecken sich sowohl auf Untersuchungen am Kohlenstoff wie am Stickstoff. Von den ersteren interessiert hier besonders die Arbeit über Ringsprengung bei Cumaranon-Derivaten[5]). Aus der verschiedenen Zeitdauer, die zur Aufsprengung des Ringes in 2-Alkyl-5-methyl-cumarananonen erforderlich ist, kann man auf die Valenzbeanspruchung der in 2-Stellung haftenden Alkyle schließen.

Bei den Haftfestigkeitsmessungen am Stickstoff[6]) erhitzte man Indazoliumsalze über ihren Schmelzpunkt und erhielt dann je nach dem Ort und der Art des Substituenten wechselnde Mengen von Spaltprodukten.

Die folgende Zusammenstellung der von den verschiedenen Forschern auf Grund ihrer Versuchsergebnisse nach den oben besprochenen Arbeiten aufgestellten Haftfestigkeitsreihen möge eine Übersicht über die bisherigen Resultate geben. In den einzelnen Reihen sind die Radikale nach steigender Valenzbeanspruchung angeordnet.

Kohlenstoff.

Pinakonmethode:

C_2H_5- C_3H_7- CH_3- C_6H_5-

Carbinolmethode:

CH_3- C_3H_7- C_6H_5- $p\text{-}H_3C\cdot C_6H_4-$ $p\text{-}C_6H_5\cdot C_6H_4-$
$p\text{-}H_3CO\cdot C_6H_4-$ $\alpha\text{-}C_{10}H_7-$

Oxazolmethode:

$C_6H_5\cdot CH_2-$ C_2H_5- CH_3- C_6H_5- $p\text{-}H_3CO\cdot C_6H_4-$
$\beta\text{-}C_{10}H_7-$ $\alpha\text{-}C_{10}H_7-$

Cumaranonmethode:

$C_6H_5\cdot CH_2-$ C_2H_5- $C_5H_{11}-$ C_4H_9- C_3H_7- CH_3-

Stickstoff.

Bromcyanmethode:

$CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2-$ $CH_2:CH\cdot CH_2-$ $C_6H_5\cdot CH_2-$ CH_3-
C_2H_5- $n\text{-}C_3H_7-$ $i\text{-}C_3H_7-$ C_4H_9- $\ldots C_6H_5-$

Indazolmethode:

$CH_2:CH\cdot CH_2-$ $(o)Cl\cdot C_6H_4\cdot CH_2-$ $C_6H_5\cdot CH_2-$
$(p)Cl\cdot C_6H_4\cdot CH_2-$ CH_3- C_2H_5- C_4H_9-
$i\text{-}C_3H_7-$ $n\text{-}C_3H_7-$

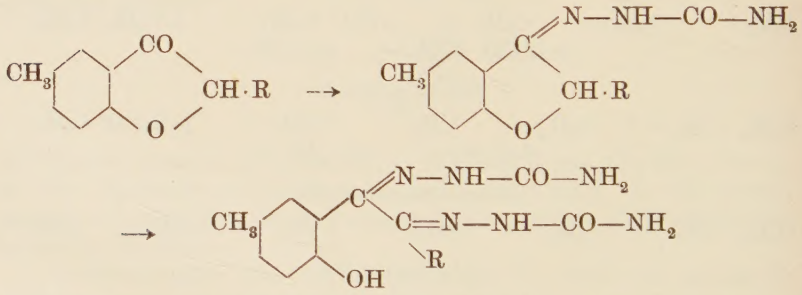
---

[5]) Auwers u. Wegener, J. pr. (2) 106, 226 (1923).
[6]) Auwers u. Pfuhl, B. 58, 1360 (1925).

Eine Betrachtung der Tabelle zeigt, daß sich hier zweifellos Gesetzmäßigkeiten ergeben haben, daß aber auch noch sehr viele Unstimmigkeiten, ja direkte Widersprüche vorhanden sind. Sind diese Widersprüche bedingt durch die verschiedenen Arbeitsmethoden, die ja an sich alle mehr oder weniger ungenau sind, oder durch das besondere Verhalten der untersuchten Körper, oder hängen sie auch ab von der theoretischen Deutung der Ergebnisse?

Zur Beantwortung aller dieser Fragen sind ausgedehntere Forschungen auf diesem noch jungen Gebiete nötig. Durch umfassende Untersuchungen nach möglichst genauen Methoden und an den verschiedenartigsten Körpern, die sich nur immer hierfür geeignet erweisen, wird es gelingen, die Gesetzmäßigkeiten noch schärfer herauszuarbeiten und die Unklarheiten zu beseitigen.

v. Auwers und Wegener hatten in ihrer Arbeit[7]) über die Aufspaltung der Cumaranone mit Semicarbazid darauf hingewiesen, daß in Wirklichkeit bei der angewandten Methode die Zeitdauer zweier aufeinander folgender Reaktionen gemessen wurde, da ja zuerst die Bildung des Monosemicarbazons erfolgt und in einer zweiten Reaktion sich dann unter Ringsprengung noch 1 Molekül Semicarbazid anlagert:



Das entstehende Biderivat ist schwer löslich und fällt aus. Die zu dieser Ausscheidung erforderlichen Zeiten waren folgende:

Methyl	4 Stdn.	n-Butyl	$6^1/_2$ Stdn.
Äthyl	14 „	n-Pentyl	$7^1/_2$ „
n-Propyl	4 „	Benzyl	$14^1/_2$ „

Um die Fehlerquellen, die durch diese Arbeitsmethode entstehen konnten, auszuschalten, versuchte man zunächst die Monosemicarbazone der verschiedenen Cumaranone darzustellen. Diese Monosemicarbazone

[7]) J. pr. (2) 106, 231 (1923).

wurden dann mit $1^1/_4$ Mol. Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in gleich konzentrierten Lösungen von Eisessig bei einer Temperatur, die ungefähr auf 45° konstant gehalten wurde, angesetzt und die daraus in gleichen Zeitabschnitten ausgeschiedenen Mengen der Disemicarbazone bestimmt. Das Ergebnis der Versuche erhellt aus folgender Tabelle:

1,3 g Monosemicarbazon ergaben Biderivat in Gramm:

Zeit	Methyl	Äthyl	Propyl	Butyl
$2^1/_2$ Std.	1,15	0,1	—	—
5 „	0,03	0,45	—	0,1
24 „	0,26	0,45	—	0,4
29 „	—	—	0,05	—
48 „	0,09	0,11	0,15	—
8 Tage	0,09	0,05	0,18	—
24 „	—	0,012	—	—

Schließt man beim Vergleich der beiden Tabellen, einmal aus der Zeit, die zur Ringsprengung erforderlich war, andererseits aus den Mengen des nach bestimmten Zeiteinheiten abgeschiedenen Biderivates, auf die Haftfestigkeit der verschiedenen Reste, so ergibt sich aus der 1. Tabelle folgende Haftfestigkeitsreihe, nach steigender Valenzbeanspruchung geordnet:

Äthyl n-Butyl n-Propyl Methyl,

während nach den bei den zuletzt angestellten Versuchen erhaltenen Werten der 2. Tabelle dieselben Reste wie folgt zu ordnen sein würden:

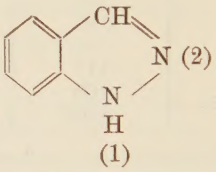
n-Propyl n-Butyl Äthyl Methyl.

Es zeigt sich also in der Reihenfolge geradezu ein Platzwechsel des Propyls mit dem Äthyl. Hatte sich der Propylrest bei der ersten Methode als stark valenzbeanspruchend, dem Methyl fast gleichwertig erwiesen, das Äthyl dagegen als ein sehr anspruchsloser Rest, etwa von der Stufe des Benzyls, so nähert sich nach den Ergebnissen der zweiten Methode der Wert für Äthyl am meisten dem des Methyls, während in dieser Versuchsreihe der Wert für Propyl am kleinsten ist. Dergleichen Widersprüche zeigen deutlich, wie unsicher vorläufig noch die Methoden zur Bestimmung der Valenzbeanspruchung vielfach sind.

Die Monosemicarbazone der höheren Homologen, vom Propylcumaranon ab, wurden nur in ganz geringer Ausbeute gewonnen; in ganz überwiegender Menge erhielt man sowohl bei Anwendung von 2 Molg. als von $1^1/_{10}$ Molg. Semicarbazid sofort das Biderivat, während sich im Filtrat unangegriffenes Cumaranon befand.

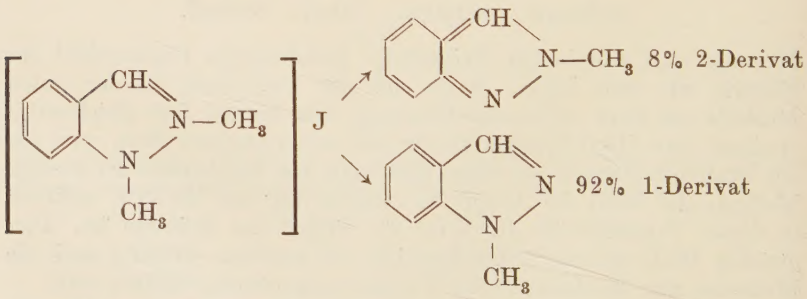
Da andererseits auch festgestellt werden mußte, daß sich bei den gebildeten Biderivaten erhebliche Löslichkeitsunterschiede zeigten, die Anlaß zu neuen Fehlerquellen sein konnten, wurden diese Versuche nicht weiter fortgeführt.

Zur Messung der Valenzbeanspruchung der Radikale am Stickstoffatom, suchte man in einer neuen Versuchsreihe die verschieden alkylierten Benzimidozole zu verwenden. v. Auwers und seine Schüler haben in den oben erwähnten Arbeiten zu ihren Untersuchungen das Indazol benutzt:

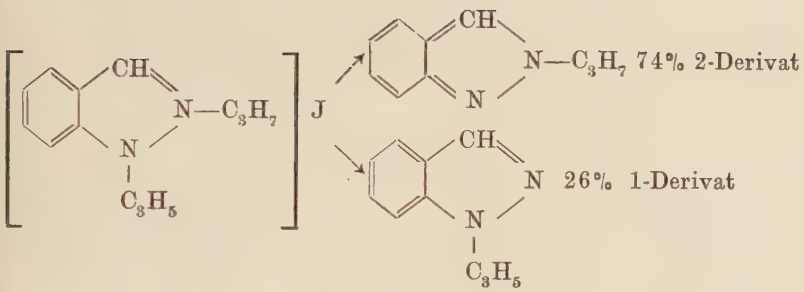


(1)

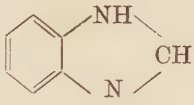
Die ungleiche Basizität der beiden Stickstoffatome des Indazols bedingt nun immer einen Unterschied in der Stellung der Substituenten. Am 1-Stickstoffatom, dessen stärker negativer Charakter aus seinem ganzen Verhalten hervorgeht, werden die positiven Radikale stets fester haften als am positiveren 2-Stickstoffatom. So wird z. B. bei der Spaltung von Indazoliumsalzen mit gleichen Substituenten in 1- und 2-Stellung stets eine größere Menge 1-Derivat entstehen als 2-Derivat:



Die völlige Abspaltung eines in 1-Stellung befindlichen Restes hat sich in den bisher untersuchten Fällen auch dann nicht erreichen lassen, wenn dieser Rest nur wenig Valenz beansprucht, in 2-Stellung sich dagegen ein festhaftender Rest befindet, z. B.:



Beim Benzimidazol muß diese Verschiedenheit fortfallen, da hier die Natur der Stickstoffatome, die beide am Kohlenstoff haften, gleich ist, an beiden also gleichwertige Affinitätsreste wirksam sein werden:

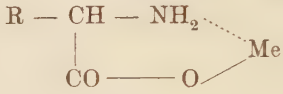


Beim Erhitzen der Benzimidazoliumsalze, mit ungleichen Resten an den beiden N-Atomen, über ihren Schmelzpunkt, nach dem bei den Indazoliumsalzen[8]) angewandten Verfahren, sollte Abspaltung des weniger fest haftenden Restes stattfinden. Es gelang auch, bei der Darstellung der einfachen Alkyl-Benzimidazole nach dieser Methode z. B. Monomethyl-benzimidazol durch Abspaltung von Jodmethyl aus dem Dimethyl-benzimidazolium-jodid und Mono-benzyl-benzimidazol aus Dibenzyl-benzimidazolium-chlorid durch Abspaltung von Benzylchlorid zu erhalten. Als man dann aber in analoger Weise das gemischte quartäre Salz, Methyl-benzyl-benzimidazolium-jodid der Spaltung unterwarf, konnte auf keine Weise eine Abspaltung herbeigeführt werden. Das Salz wurde sowohl im Vakuum wie unter gewöhnlichem Druck der trockenen Destillation unterworfen, indem man es $^3/_4$ Stunden lang 20°—30° über seinen Schmelzpunkt erhitzte, doch erhielt man jedesmal das Ausgangsmaterial zurück; nur eine geringe Menge einer hellbraunen Flüssigkeit ging bei der Destillation über. Der stechende Geruch ließ erkennen, daß Spuren von Benzyljodid abgespalten waren. Eine Erklärung für das unerwartete Verhalten dieses gemischten quartären Salzes war nicht zu finden.

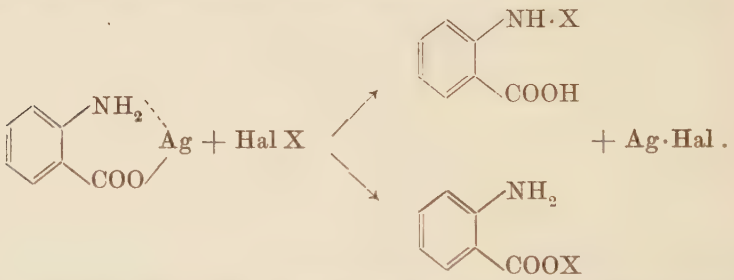
---

[8]) Auwers u. Pfuhl, B. 58, 1360 (1925).

P. Karrer[9]) glaubt die Konstitution innerer Komplexsalze



dadurch absolut sicher bewiesen zu haben, daß er beim Einwirken von organischen Halogenverbindungen auf die trockenen Silbersalze von α-Amino- und α-Oxycarbonsäuren zu Gemischen zweier Isomeren gelangte. Das Ag-Atom im Silbersalz der Anthranilsäure, als Beispiel, soll also nach ihm mit zwei verschiedenen Atomgruppen verbunden sein und die Umsetzung nach folgendem Schema verlaufen:

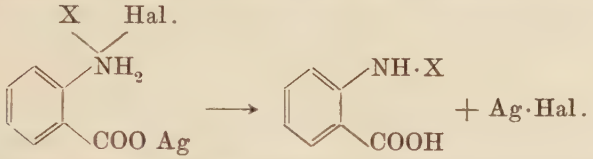


Karrer fand, daß die Menge des hierbei entstehenden Esters oder Äthers unabhängig ist von der Natur der angewandten Säuren, aber abhängt von der Art des mit dem Halogen verbundenen Restes. Aus den verschieden großen Mengen Ester oder Äther müßte sich dann ein direkter Vergleich der Affinität bei den angewandten Resten ergeben, Karrer hatte z. B. auf das Ag-Salz der Anthranilsäure in Toluol Jodmethyl einwirken lassen. In derselben Weise wurden nun Versuche mit Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Allyl-Jodid angestellt. Man variierte dabei einerseits die Temperatur, indem man, statt auf dem Wasserbade zu erhitzen, die Mischung in der Kälte schüttelte, andererseits das Lösungsmittel, indem man statt des Toluols in einigen Fällen Äthylalkohol verwandte. Bei sämtlichen Ansätzen erhielt man jedoch in ganz überwiegender Menge die betreffende N-Alkylanthranilsäure, so daß es unmöglich war, aus dem wechselnden Verhältnis der nach Karrer zu erwartenden Isomeren irgendwelche Schlüsse auf die Valenzbeanspruchung der angewandten Alkyle zu ziehen.

Karrer weist auch bei dem einzigen in seiner Arbeit angeführten Beispiel, bei dem Versuch mit Jodäthyl, selbst darauf hin, daß er gegen

[9]) Helv. 2, 242 (1919).

seine Erwartung mehr N-Äthylanthranilsäure erhalten habe als Erster, und er schließt deshalb die Möglichkeit nicht ganz aus, daß sich bei der Umsetzung primär das Halogenalkyl erst an den Stickstoff angelagert habe und sekundär dann die Abspaltung von Halogensilber erfolgt sei:



Meine Versuchsergebnisse sprechen unbedingt für diese Erklärung des Reaktionsverlaufs, denn ganz unabhängig von der Natur des angewandten Radikals und von den Versuchsbedingungen wurde in jedem Falle neben einer ganz geringen Menge des Esters die N-Alkylanthranilsäure gebildet.

Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, denn Alkylhaloide setzen sich im allgemeinen mit Ag-Salzen ziemlich langsam um, während die Anlagerung von Halogenalkyl an Aminogruppen — substituierte oder unsubstituierte — häufig sehr rasch erfolgt.

Als Fortsetzung früherer Arbeiten wurde alsdann die Umsetzung von Indazol mit organischen Halogeniden und das Verhalten einiger substituierter Indazole bei der Spaltung untersucht.

Bei der Alkylierung des Indazols haben sich in den dieser Arbeit vorhergehenden Untersuchungen gewisse Gesetzmäßigkeiten ergeben. Ob z. B. bei der Umsetzung 1- oder 2-Derivate oder Gemische von beiden entstehen, hängt einerseits von den Versuchsbedingungen ab, andererseits auch von dem Charakter der verwendeten Alkyle. Daneben vermag als dritter Faktor noch die Natur des Halogens einen Einfluß auszuüben.

Drei verschiedene Darstellungsmethoden für die substituierten Indazole gelangten zur Anwendung:

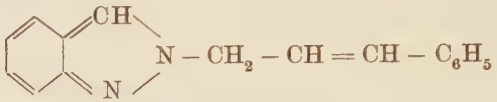
1. die direkte Einwirkung des Haloids auf Indazol, im Rohr oder unter Rückflußkühlung;
2. die Einwirkung in Gegenwart von Alkali in Alkohol oder Toluol bei Wasserbadtemperatur;
3. die Einwirkung auf das Silbersalz in absolut ätherischer Suspension, meist bei gewöhnlicher Temperatur.

Bei dieser dritten Methode wurden stets die Jodide verwandt, bei den beiden anderen Chloride und Bromide.

Cinnamyl-indazol.

Bei dem Versuch, diesen Körper durch direktes Erhitzen der Komponenten im Kochsalzbade zu gewinnen, verharzte der größte Teil

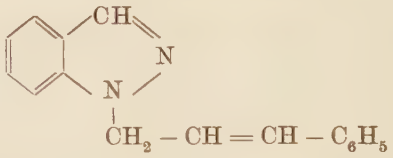
der Reaktionsmasse. Im nichtverharzten Rest konnte man allein die Entstehung des 2-Derivates durch das Pikrat nachweisen.



Bei der Darstellung in Gegenwart von Alkali verwandte man einmal absoluten Alkohol, ein anderes Mal Toluol als Lösungsmittel.

Bei beiden Ansätzen bildete sich ein Gemisch von $^2/_3$ 1-Derivat und $^1/_3$ 2-Derivat.

Bei der Einwirkung von Cinnamyljodid auf das Silbersalz des Indazols entstand neben einer Spur des 2-Derivates ausschließlich 1-Derivat.



p-Nitro-benzyl-indazol und o-Nitro-benzyl-indazol.

p-Nitro-benzylchlorid gab beim Alkaliversuch ein Isomerengemisch, das aus drei Teilen 2-Derivat auf fünf Teile 1-Derivat bestand. Analog verhielt sich das 0-Nitrobenzylchlorid.

Da sich in diesem Fall die Trennung der beiden entstandenen Isomeren über die Pikrate, wie sie sonst angewandt wurde, schwierig gestaltete, nahm man bei einem Wiederholungsversuch diese Trennung über die salzsauren Salze vor.

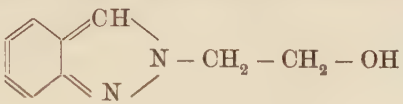
Beim Einleiten von trockener Salzsäure in die absolut ätherische Lösung des Gemisches der beiden Isomeren fällt nämlich, ebenso wie beim p-Nitro-benzylindazol, zuerst das salzsaure Salz des 2-Derivates aus; nach dem Abfiltrieren scheidet sich dann aus dem Filtrat, wenn man mit einem Glasstabe etwas kratzt, 1-Derivat ab. Durch verdünnte Natronlauge können die freien Basen daraus in Freiheit gesetzt werden.

Aus dem Silbersalz und Jodid entstand bei beiden Nitroverbindungen ausschließlich das 1-Isomere.

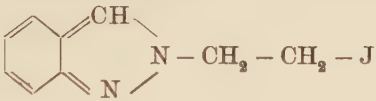
Oxäthyl-indazol

erhielt man durch Erhitzen von Indazol und Äthylenbromhydrin auf 120°—125° unter Rückfluß. Beim Versetzen des Reaktionsproduktes

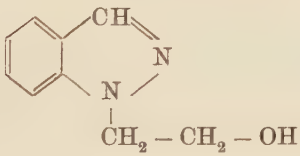
mit ätherischer Pikrinsäure entstand ein Gemisch zweier Pikrate. Das in der Hauptsache gebildete Salz war in Äther schwer löslich und schied sich deshalb zuerst ab, daneben fand sich eine geringe Menge eines in Äther leicht löslichen Pikrats von niedrigerem Schmelzpunkte. Die aus dem höher schmelzenden Pikrat in Freiheit gesetzte Base ließ sich in das 2-Äthyl-indazol überführen, war also das 2-Oxäthyl-indazol:



Als Zwischenprodukt entstand bei dieser Operation das 2-Jod-äthyl-indazol vom Schmelzpunkt 70°.



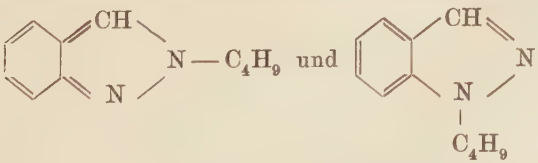
Das nur in geringer Menge erhaltene, tiefer schmelzende Pikrat darf wohl mit Wahrscheinlichkeit dann als das Salz des 1-Isomeren angesehen werden.



Indazolsilber und Jodhydrin reagierten weder bei mehrtägigem Schütteln in der Kälte, noch bei 8stündigem Erhitzen in der Wasserbadkanone miteinander.

n-Butyl-indazol

ist im Schoße von Alkali bereits früher[10]) dargestellt, man erhält auf diese Weise ein Gemisch ungefähr gleicher Teile 2- und 1-Derivat:



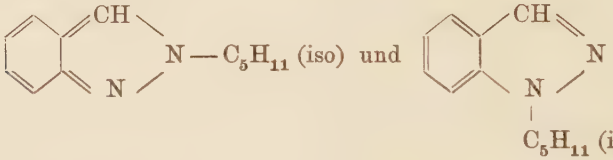
[10]) Auwers u. Allardt, B. 57, 1104 (1924).

Durch Erhitzen im Rohr auf 100° erhielt Pfuhl[11]) ausschließlich das 2-Derivat.

Eine Einwirkung von n-Butyljodid auf das Silbersalz des Indazols bei gewöhnlicher Temperatur war auch nach mehrtägigem Schütteln nicht wahrzunehmen. Deshalb wurde das Reaktionsgemisch in eine Bombe gespült und einen Tag lang in der Wasserbadkanone erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres zeigte das Ausbleiben des Silbernachweises die erfolgte Umsetzung an; es waren 7% des 2-Isomeren neben 93% des 1-Isomeren entstanden.

i-Amyl-indazol

stellte man dar in Gegenwart von Alkali nach den Angaben von Auwers und Schaich[12]). Es entstanden bei diesem Versuch gleiche Mengen von 2- und 1-Derivat:



Einen Überblick über die erwähnten Körper und das Mengenverhältnis, in dem sie entstehen, geben die folgenden beiden Tabellen:

Name	Schmp.	Schmp. des Pikrates
2) Cinnamyl-	103°	167°
1) indazol	87°	127,5°—128,5°
2) p-Nitro-	91°—91,5°	171°
1) benzyl-indazol	122°	130°
2) o-Nitro-	72,5°—73°	147°
1) benzyl-indazol	82°	92°
2) Oxäthyl-	101°—102°	134°
1) indazol		(113°—114°)
2) n. Butyl-	fl.	140,5°
1) indazol	fl.	92°—93°
2) i-Amyl-	fl.	116°
1) indazol	fl.	65°

[11]) Diss. Marburg 1925.
[12]) Auwers u. Schaich, B. 54, 1763 (1921).

Angew. Halogenderivat	Versuchsbedingungen	Temp.	Ergebnis
Cinnamylbromid	Erhitzen d. Komponenten unter Rückfluß	100°	nur 2-Derivat
Äthylenbromhydrin		120°—125°	viel 2-Derivat sehr wenig 1-Derivat
Cinnamylbromid	in Gegenwart von Alkali	Wasserbad	2 Teile 2-Derivat 6 Teile 1-Derivat
p-Nitro-benzylchlorid o-Nitro-benzylchlorid			3 Teile 2-Derivat 5 Teile 1-Derivat
n-Butylbromid			5 Teile 2-Derivat 5 Teile 1-Derivat
i-Amylbromid			5 Teile 2-Derivat 5 Teile 1-Derivat
Cinnamylbromid	Silbersalz	gew. Temperatur	wenig 2-Derivat viel 1-Derivat
p-Nitro-benzylchlorid o-Nitro-benzylchlorid			nur 1-Derivat
Äthylenbromhydrin			— —
n-Butylbromid		im Rohr auf 100°	wenig 2-Derivat viel 1-Derivat

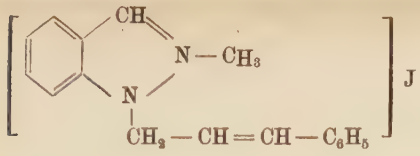
Das Ergebnis der Versuche bestätigt auch an diesen bisher noch nicht geprüften Resten die früheren Beobachtungen, wonach bei der direkten Einwirkung der beiden Komponenten aufeinander überwiegend 2-Derivat, bei Gegenwart von Alkali Gemische der Isomeren und aus dem Silbersalz fast nur 1-Isomere entstehen.

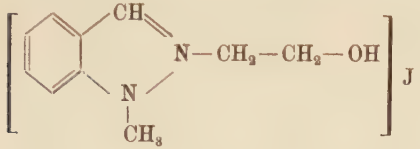
Es ist jedoch ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß die Verhältnisse gerade bei den Silbersalzversuchen sehr kompliziert sind und daß sich u. U. die Ergebnisse geradezu umkehren können.

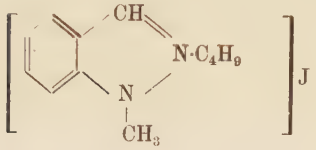
Eine ausführlichere theoretische Behandlung der Verhältnisse und einen Erklärungsversuch des Umsetzungsverlaufs bei tautomeren Verbindungen gab vor kurzem v. Auwers in der Sitzung der Ges. z. Bef. d. ges. Naturwiss. Marburg [13]).

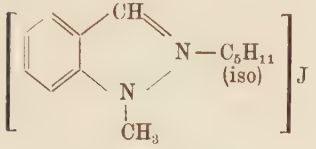
Zum Schluß wurden die aus den oben aufgeführten Indazolen durch Anlagerung von Jodmethyl dargestellten quartären Salze in Weiterführung der Auwers-Pfuhlschen Untersuchungen über die Haftfestigkeit am Stickstoffatom der trockenen Destillation unterworfen.

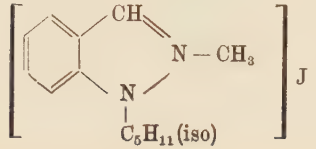
[13]) Sonderabdruck Marburg 1925.

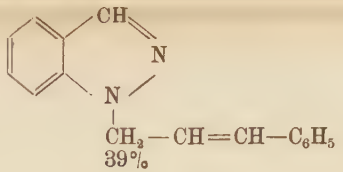




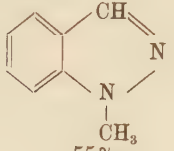




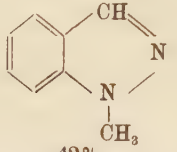




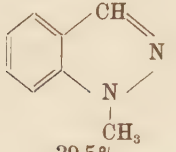
39%



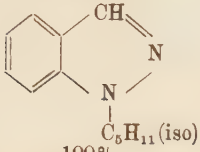
55%
55%



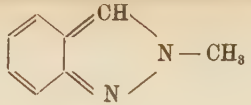
42%
44,5%



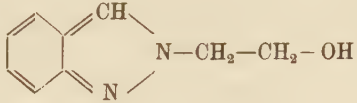
39,5%
41,5%



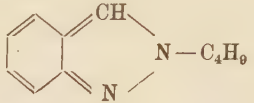
100%



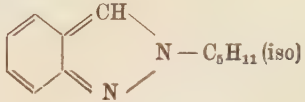
61%



45%
45%



58 %
55,5%



60,5%
58,5%

Bei diesen Spaltungen entstanden verschieden große, von der Natur der am Stickstoff haftenden Reste abhängige Mengen der 2- und 1-Isomeren. Diese wurden in die Pikrate übergeführt und dann nach den in jener Arbeit ausführlich beschriebenen Methoden getrennt.

Das Verhältnis der gebideten Mengen des 2- und 1-Derivates zeigt die nebenstehende Spaltungstabelle.

Die Tabelle zeigt die geringe Affinitätsbeanspruchung des Cinnamylrestes, denn obwohl sich dieser Rest an dem 1-Stickstoffatom, also in begünstigter Lage befand, entstand bei der Spaltung doch überwiegend das 2-Derivat.

Im Gegensatz dazu sehen wir in dem i-Amyl ein Radikal von großer Haftfestigkeit. In der begünstigten 1-Stellung erfolgt überhaupt keine Abspaltung, und auch in der 2-Stellung zeigt es gegenüber dem Methyl in 1-Stellung eine größere Haftfestigkeit.

Oxäthyl würde sich in den aufgestellten Valenzbeanspruchungsreihen zwischen Äthyl und Propyl einfügen lassen.

Die am Butyl von Pfuhl beobachtete Abnahme der Affinität hatte zu der Vermutung geführt, daß möglicherweise die Haftfestigkeit bis zum Propyl steige und dann vom Butyl ab wieder falle. Die beiden auf Grund dieser Annahme angesetzten Wiederholungsversuche mit Butyl zeigen jedoch, daß der dem Butyl zukommende Wert beträchtlich höher ist; er wurde dem des Propyl ziemlich gleich gefunden.

Das Ergebnis der Versuche mit i-Amyl zeigt auch keine Abnahme, sondern eine weitere geringe Zunahme des Haftfestigkeitswertes.

Damit ist dann auch Übereinstimmung mit den Braunschen Ergebnissen erzielt, wonach die Haftfestigkeit am Stickstoffatom bei den gesättigten aliphatischen Gruppen mit wachsender Kohlenstoffkette zunimmt.

Praktischer Teil.

Versuche mit 2-Alkyl-5-methyl-cumaranonen.

Da mehrere Versuche, die homologen 2-Alkyl-5-methyl-cumaranone durch Alkylierung des 5-Methyl-cumaranons direkt darzustellen, keinen Erfolg hatten — es trat hierbei durch das freie Alkali Verharzung ein —, war man genötigt, die verschiedenen Cumaranone jedesmal aus den zugehörigen gebromten Ketonen nach der für das 2, 5-Dimethylcumaranon gegebenen Vorschrift[14]) aufzubauen.

α-bromierte Säurebromide

erhielt man in guter Ausbeute nach der Hell-Vollhard-Zelinskyschen Methode[15]).

Die Kondensation der α-Bromfettsäurebromide mit p-Kresolmethyläther geschah nach der von v. Auwers und W. Müller[16]) angegebenen Methode.

Ringschluß zum Cumaranon[17]).

Die gebromten Ketone wurden zur Umwandlung in die Cumaranone mit der doppelten Gewichtsmenge krist. Natriumacetat in der 5fachen Menge verdünnten Alkohol gelöst und das Gemisch $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade gekocht, bis die anfangs gelb gefärbte Flüssigkeit farblos geworden war. Dann destillierte man den Alkohol unter vermindertem Druck ab, goß in Wasser, nahm mit Äther auf, trocknete und rektifizierte im Vakuum. Die Ausbeuten waren stets gut.

2, 5-Dimethyl-cumaranon[18]).

28 g p-Kresolmethyläther,
25 g α-Brompropionylbromid,
25 g Aluminiumchlorid

ergaben:

20 g o(α-Brompropionyl)p-Kresol.

---

[14]) v. Auwers, B. 47, 3307 (1914).
[15]) v. Auwers, B. 24, 2216 (1891).
[16]) B. 50, 1149 (1917).
[17]) v. Auwers, B. 47, 3307 (1914).
[18]) B. 47, 3292 (1914).

Daraus entstand durch Ringschluß das Cumaranon in 70%iger Ausbeute.

Der Schmelzpunkt lag nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 63°.

2-Äthyl-5-methyl-cumaranon[19]).

Aus 27 g p-Kresolmethyläther,
50 g α-Brom-butyrylbromid,
29 g Aluminiumchlorid
wurden
29 g Keton erhalten,
daraus das Cumaranon mit dem Schmelzpunkt 41°, aus Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute: 65%.

2-Propyl-5-methyl-cumaranon[20]).

20 g p-Kresolmethyläther,
25 g α-Bromvalerylbromid,
24 g Aluminiumchlorid
lieferten
30 g o-(α-Brom-n-valeryl)p-kresol.
Man erhielt daraus:
10 g Cumaranon vom Sdp. $_{20}$ 156°.

2-i-Propyl-5-methyl-cumaranon[21]).

12,5 g p-Kresolmethyläther,
25 g α-Brom-i-valerylbromid,
15 g Aluminiumchlorid
ergaben:
12 g Keton; daraus erhielt man in sehr guter Ausbeute das Cumaranon als gelbes Öl vom Sdp. $_{11}$ 135°.

2-n-Butyl-5methyl-cumaranon[22]).

22,5 g p-Kresolmethyläther,
47 g α-Brom-capronylbromid,
28 g Aluminiumchlorid
lieferten 25 g o-(α-Brom-capronyl)p-kresol, daraus erhielt man 15 g Cumaranon.

Sdp. $_{17}$ 166°—168°.

---

[19]) Auwers u. Müller, B. 50, 1164 (1917).
[20]) Auwers u. Wegener, J. pr. 106, 247 (1923).
[21]) B. 50, 1168 (1917).
[22]) J. pr. 106, 248 (1923).

2-n-Pentyl-5-methyl-cumaranon[23]).

15 g p-Kresolmethyläther,
35 g α-Brom-önanthylbromid,
20 g Aluminiumchlorid

ergaben

31 g Keton.

Aus 15 g Keton erhielt man nach dem Ringschluß 10 g Cumaranon, ein gelbes Öl vom Sdp.$_{20}$ 178°.

Die Monosemicarbazone.

Zur Darstellung der Semicarbazone wurden wechselnde Mengen von Semicarbazidchlorhydrat, $1^1/_{10}$—2 Molg., angewandt.

Wie schon im ersten Teil der Arbeit erwähnt wurde, erhielt man sehr wechselnde Ausbeuten. Beim Methyl- und Äthyl-Cumaranon gelang es ohne Schwierigkeit, bei gewöhnlicher oder auch bei mäßig erhöhter Temperatur das sich immer zuerst bildende Monoderivat zu fassen. Vom Propylcumaranon ab bestanden jedoch schon die Ausscheidungen überwiegend aus dem in Natronlauge löslichen Disemicarbazon. Durch Ausspritzen mit Wasser und Zusatz überschüssigen Alkalis gewann man aus der Lösung dann nur noch eine geringe Menge Monosemicarbazon und durch Ausäthern außerdem noch unangegriffenes Cumaranon.

Die Rohprodukte wurden durch Auskochen mit Alkohol gereinigt. Die Monosemicarbazone schmelzen meist unter vorhergehendem Erweichen, der Schmelzpunkt hängt sehr von der Art des Erhitzens ab.

Monosemicarbazon des
2,5-Dimethylcumaranons.

Nach der Vorschrift von v. Auwers[24]) erhielt man aus dem Cumaranon mit 2 Molg. Semicarbazid und der entsprechenden Menge Natriumacetat nach zweitägigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemisch von Mono- und Disemicarbazon. Nach dem Digerieren mit Natronlauge zur Entfernung des Biderivates schmolz das Monosemicarbazon bei 195°.

Monosemicarbazon des
2-Äthyl-5-methyl-cumaranons.

Darstellung nach der von Auwers und Müller[25]) angegebenen Vorschrift. Schmelzpunkt 190°.

---

[23]) J. pr. 106, 248 (1923).
[24]) B. 47, 3308 (1914).
[25]) B. 50, 1166 (1917).

Monosemicarbazon des
2-n-Propyl-5-methyl-cumaranons.

Aus 1 Molg. Cumaranon und $1^1/_{10}$ oder 2 Molg. Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat entstand bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht hauptsächlich das Biderivat, daneben nur in geringer Menge das Monosemicarbazon. Dieses wurde gereinigt durch Auskochen mit Alkohol und zeigte den Schmelzpunkt 179°.

Bei einem zweiten Ansatz wurde 1 Molg. Cumaranon in wenig Alkohol suspendiert und mit 2 Molg. Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, bis die öligen Tropfen fest zu werden begannen. Darauf wurde Alkohol zugesetzt und mit verdünnter Natronlauge digeriert. Neben dem Biderivat erhielt man auf diese Art aus 4 g Cumaranon = 0,5 g Monosemicarbazon.

0,1537 g Substanz gaben 23,2 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für: $C_{13}H_{17}O_2N_3$.	Gefunden:
N 17,0%	17,4%.

Monosemicarbazon des
2-i-Propyl-5-methyl-cumaranons[26]).

Schmelzpunkt: 173°—174°.

Monosemicarbazon des
2-n-Butyl-5-methyl-cumaranons.

1 Molg. Cumaranon,

$1^1/_{10}$ Molg. Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat lieferten über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur auch nur eine geringe Menge des Monoderivates vom Schmelzpunkt 204°.

0,1077 g Substanz gaben 20,8 ccm N bei 15° und 756 mm.

Berechnet für: $C_{14}H_{19}O_2N_3$.	Gefunden:
N 16,1%	16,1%

p, p'-Dinitro-osazon des i-Propyl-p-kresyl-diketons[27]).

Aus 1 g 2-i-Propyl-5-methyl-cumaranon und $2^1/_2$ g salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin erhielt man nach 13 Wochen eine Ausscheidung von orangeroten Kristallen, die man aus Alkohol umkristallisierte.

Schmelzpunkt: 255°.

---

[26]) B. 50, 1169 (1917).
[27]) B. 50, 1607 (1917).

0,0604 g Substanz gaben 9 ccm N bei 15° und 758 mm.

Berechnet für: $C_{24}H_{24}O_5N_6$.	Gefunden:
N 17,5%	17,3%

Das p-Nitrophenylhydrazon des 2,2-Dibenzyl-5-methyl-cumaranons

konnte man nicht gewinnen. Man versuchte, diesen Körper zu erhalten, indem man unter Rückfluß 1 Molg. Cumaranon mit $2^1/_2$ Molg. p-Nitrophenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Lösung erhitzte. Es zeigte sich jedoch, daß auch nach mehrtägigem Kochen keine Umsetzung eingetreten war. Die große Raumerfüllung der beiden Benzylgruppen scheint also hier die Reaktion zu verhindern.

Disemicarbazone.

Die bei der Aufspaltung der Monosemicarbazone durch Hinzutritt eines zweiten Moleküls Semicarbazid entstehenden Disemicarbazone sind sämtlich bekannt. In Übereinstimmung mit den früheren Beschreibungen dieser Körper fand man, daß der Schmelzpunkt, ebenso wie bei den Monosemicarbazonen, sehr von der Art des Erhitzens abhängig ist.

Versuche mit Benzimidazolen.

Benzimidazol gewann man nach einer Vorschrift von Ladenburg und Wundt[28]). Molekulare Mengen von o-Phenylendiamin und reiner Ameisensäure erhitzte man 5—6 Stunden am Rückflußkühler und unterwarf das Reaktionsprodukt dann der Destillation. Man erhielt im Vorlauf das bei der Reaktion entstandene Wasser und geringe Mengen überschüssiger Ameisensäure. Bei 360° ging das Benzimidazol über; aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert, schmolz der Körper bei 167°.

Aus 60 g o-Phenylendiamin entstanden 55 g Benzimidazol.

Dibenzyl-benzimidazolium-chlorid[29]),

erhielt man durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Molg. Benzimidazol und 2 Molg. Benzylchlorid unter Rückfluß auf 160°—170°. Es entstand eine zähe glasige Masse, die allmählich fest wurde. Man löste in Alkohol und fällte mit Äther wieder aus. Weiße, federförmige Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus sehr verdünntem Alkohol bei 208° schmolzen.

25,2 g Benzylchlorid und 11,8 g Benzimidazol lieferten 19,5 g des quartären Salzes.

---

[28]) B. 11, 826 (1878).
[29]) O. Fischer, B. 38, 322 (1905).

Dimethyl-benzimidazolium-jodid

stellte man dar nach einer Vorschrift von O. Fischer[30]):

10 g Benzimidazol,
24,06 g Jodmethyl (2 Molg.),
7,5 ccm Methylalkohol

wurden in einem Bombenrohr 6 Stunden auf 140°—150° erhitzt. Das in guter Ausbeute entstandene Salz wurde aus absolutem Alkohol umkristallisiert und mit absolutem Äther nachgewaschen.

Der Schmelzpunkt lag bei 140°, d. h. 4° niedriger, als O. Fischer in seiner Arbeit angibt.

Benzyl-benzimidazol.

Dibenzyl-benzimidazolium-chlorid wurde in einem Destillierkölbchen mit nach oben gerichtetem Ansatzrohr längere Zeit 20° über seinen Schmelzpunkt im Vakuum, unter gleichzeitigem Durchsaugen von Luft, erhitzt. Dadurch spaltete sich Benzylchlorid ab. Der Rückstand wurde dann aus dem Kolben herausdestilliert und zur Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Äther geschüttelt und mit Ammoniak wieder ausgefällt. Kleine weiße Kristalle, Schmelzpunkt, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, 115°—115,5°.

0,1367 g Substanz gaben 16,7 ccm N bei 18° und 747 mm.

Berechnet für: $C_{14}H_{12}N_2$.	Gefunden:
N 13,5%	13,8%

Das Pikrat des Benzyl-benzimidazols läßt sich aus Methylalkohol umkristallisieren, es bildet kleine gelbe Nadeln und schmilzt bei 161° bis 163°.

Methyl-benzimidazol

erhielt man in gleicher Weise wie Benzyl-benzimidazol aus dem quartären Salz durch Spaltung. Die Eigenschaften des so erhaltenen Körpers stimmen überein mit den Angaben O. Fischers[31]), der das Methyl-benzimidazol aus Methenylphenylendiamin und Jodmethyl in methylalkoholischer oder ätherischer Lösung bei 90°—100° gewann. Der Schmelzpunkt liegt bei 61°; das Pikrat bildet, aus heißem Wasser umkristallisiert, gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 244°.

Methyl-benzyl-benzimidazolium-jodid

stellte man dar aus molaren Mengen Jodmethyl und Benzyl-benzimidazol oder Jodbenzyl und Methyl-benzimidazol durch 1—2 tägiges Erhitzen im Rohr auf 100°.

---

[30]) B. 34, 936 (1901).
[31]) B. 22, 644 (1889).

Das Salz wurde aus absolutem Alkohol umkristallisiert; Schmelzpunkt 158°.

Das Pikrat, aus Methylalkohol umkristallisiert, schmilzt bei 190°.

0,2143 g Substanz gaben 0,1468 g AgJ.

Berechnet für: $C_{15}H_{15}N_2J$.	Gefunden:
J 36,3%	37,1%

Versuche mit dem Silbersalz der Anthranilsäure[32]).

Mischungen von je 5 g anthranilsaurem Silber, der doppelt molaren Menge Halogenalkyl und 36 g Toluol wurden kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine geringe Gelbfärbung die Entstehung von Jodsilber erkennen ließ.

Dieses wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat zog man mit sehr verdünntem Ammoniak die entstandene N-Alkylanthranilsäure aus und setzte sie durch Neutralisieren mit Salzsäure in Freiheit. In die getrocknete Toluollösung leitete man trockenes Salzsäuregas und schied dadurch das salzsaure Salz des Anthranilsäureesters gleichfalls aus.

Wie schon im theoretischen Teil ausgeführt wurde, entstanden bei allen Ansätzen nur gleich geringe Mengen des Esters, in der Hauptsache dagegen jedesmal die betreffenden N-Alkylanthranilsäuren.

Man erhielt bei diesen Versuchen die folgenden Säuren, die alle bereits bekannt sind:

N-Methyl-anthranilsäure,
N-Äthyl-anthranilsäure,
N-Propyl-anthranilsäure,
N-Allyl-anthranilsäure.

Versuche mit Indazolen.

Cinnamyl-indazol.

Darstellung durch direkte Einwirkung der Komponenten aufeinander.

3 g Indazol wurden mit $1^1/_2$ Molg. Cinnamylbromid auf 130° erhitzt. Nach kurzer Zeit schon war die Hauptmenge der Reaktionsmasse verharzt. Der nicht verharzte Teil wurde in Äther gelöst und mit ätherischer Pikrinsäure versetzt. Man erhielt nur ein Pikrat, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 167° lag.

Das Cinnamylbromid erhielt man in sehr guter Ausbeute nach einer Vorschrift von Claisen[33]) durch Turbinieren von Zimtalkohol mit der dreifachen Menge 48%iger Bromwasserstoffsäure.

---

[32]) Helv. 2, 242 (1919).
[33]) B. 58, 279 (1925).

Darstellung in Gegenwart von Alkali.

1. 3 g Indazol wurden mit etwas weniger als 1 Atg. Natrium und 1 Molg. Cinnamylbromid in 30 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade bis zum Eintritt der neutralen Reaktion erhitzt. Der Alkohol wurde darauf abdestilliert und der Rückstand mit wenig Wasser versetzt. Man erhielt 4,4 g eines Gemisches der beiden entstandenen Isomeren. Bei der Trennung über die Pikrate ergab sich neben einer geringen Menge des Pikrats 167° als Hauptprodukt ein Pikrat vom Schmelzpunkt 127,5°—128,5°.

2. 1 Molg. Indazol fügte man zu der entsprechenden Menge Natrium, das man zuvor in siedendem Toluol zerstäubt hatte, und erwärmte gelinde auf dem Wasserbade, bis das Entweichen von Wasserstoffbläschen aus der sich bildenden Gallerte aufhörte. Dann gab man langsam $1^1/_2$ Molg. Cinnamylbromid zu und kochte unter Rückfluß weiter bis zur neutralen Reaktion. Man versetzte darauf vorsichtig mit wenig Wasser, hob die Toluolschicht ab, verjagte das Toluol und versetzte den Rückstand mit ätherischer Pikrinsäure. Es entstand wieder ein Gemisch der beiden Pikrate (167°) und (127,5°—128,5°). Die Basen wurden daraus in Freiheit gesetzt. Aus dem höher schmelzenden Pikrat erhielt man das 2-Cinnamylindazol, einen weißen Körper, der durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt wurde und bei 103° schmolz.

Das Pikrat 127,5°—128,5° lieferte das 1-Cinnamylindazol, kurze weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 87°; der Körper ließ sich aus sehr wenig Methylalkohol umkristallisieren.

Das 2-Isomere ist die stärkere Base, wie sich z. B. aus seiner leichteren Löslichkeit in Salzsäure ergibt.

1-Cinnamylindazol.

0,1112 g Substanz gaben 11,7 ccm N bei 15° und 750 mm.

Berechnet für: $C_{16}H_{14}N_2$.	Gefunden:
N 12,0%	12,1%

2-Cinnamylindazol.

0,0963 g Substanz gaben 10,2 ccm N bei 18° und 746 mm.

Berechnet für: $C_{16}H_{14}N_2$.	Gefunden:
N 12,0%	11,9%

Darstellung aus dem Silbersalz mit Cinnamyljodid.

Cinnamyljodid erhielt man aus dem Bromid, indem man dieses in acetonischer Lösung mit der molaren Menge Jodnatrium, ebenfalls in Aceton gelöst, unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade er-

hitzte. Dann wurde abfiltriert und das Aceton abdestilliert. Cinnamyljodid hinterblieb als öliger Rückstand, der nach Kühlen und Kratzen fest wurde.

Schmelzpunkt 51°—52°.

1 Molg. Indazolsilber und etwas weniger als 1 Molg. Cinnamyljodid in wenig absolutem Äther suspendiert, wurden bei gewöhnlicher Temperatur auf der Maschine geschüttelt, bis der Silbernachweis kaum noch eintrat. Darauf wurde mit Aceton versetzt und der Jodsilberniederschlag abfiltriert. Nach dem Verdunsten des Acetons nahm man den Rückstand in Äther auf und versetzte mit ätherischer Pikrinsäure. Aus der verdünnten ätherischen Lösung schied sich eine ganz geringe Menge des 2-Cinnamylindazol-Pikrates aus. Nach dem Eindunsten erhielt man dann als Hauptmenge das Pikrat des 1-Cinnamylindazols.

1-Cinnamyl-2-methyl-indazolium-jodid.

1 g 1-Cinnamylindazol wurde mit 1 Molg. Jodmethyl zwei Tage lang im Rohr auf 100° erhitzt. Das entstehende quartäre Salz kristallisierte man aus verdünntem Alkohol um, kleine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 172°.

0,1154 g Substanz gaben 0,0726 g AgJ.

Berechnet für: $C_{17}H_{17}N_2J$.	Gefunden:
J 33,7%	34%

o- und p-Nitro-benzyl-indazol.

Darstellung mit Alkali.

2,5 g Indazol wurden mit etwas mehr als 1 Atg. Natrium und 1 Molg. (+ 5%) des betreffenden Nitrobenzylchlorides in 30 ccm absolutem Methylalkohol unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Die Trennung der entstandenen Isomeren geschah beim p-Nitro-benzylindazol in der beim Cinnamylindazol angegebenen Weise. Das Verhältnis der entstandenen Mengen von 2- und 1-Derivat war wie 3:5.

Das Pikrat des 2-p-Nitrobenzylindazols schmilzt, aus Methylalkohol umkristallisiert, bei 171°, die daraus erhaltene freie Base hat den Schmelzpunkt 91°—91,5°.

Der Schmelzpunkt des 1-Pikrates liegt bei 130°, das 1-p-Nitrobenzylindazol schmilzt bei 122°. Zur Trennung der beiden isomeren o-Nitrobenzyl-indazole löste man das Gemisch von 2- und 1-Derivat in absolutem Äther und leitete trockenes Salzsäuregas ein. Aus dem sofort ausfallenden salzsauren Salz gewann man das 2-Derivat; es schmolz nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 72,5° bis 73°. Aus der ätherischen Lösung schied sich dann nach kurzem Reiben mit einem Glasstabe das salzsaure Salz des 1-Isomeren ab. Die daraus

erhaltene freie Base zeigt den Schmelzpunkt 82°; sie wurde ebenfalls durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt. Das Verhältnis von 2:1-Derivat war auch hier wie 3:5.

Das Pikrat des 2-Derivates schmilzt bei 147°, das Pikrat des 1-Derivates bei 92°; beide lassen sich aus Methylalkohol umkristallisieren.

1-o-Nitrobenzylindazol.

0,1146 g Substanz gaben 16,8 ccm N bei 20° und 755 mm.

Berechnet für: $C_{14}H_{11}N_3O_2$.	Gefunden:
N 16,6%	16,6%

Darstellung aus dem Silbersalz.

Je 1 g Silbersalz wurde mit der äquimolekularen Menge p- und o-Nitrobenzyljodid in wenig absolutem Äther suspendiert und bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, bis der Silbernachweis nicht mehr eintrat. Darauf wurde mit Aceton versetzt und in oben schon beschriebener Weise aufgearbeitet.

Es entstand unter diesen Versuchsbedingungen in beiden Fällen nur das 1-Isomere.

2-(β-Oxäthyl)-indazol.

Darstellung ohne Alkali.

1 Molg. Indazol und 2 Molg. Äthylenbromhydrin wurden 6 Stdn. lang auf 120°—125° erhitzt. Wiederholt entnahm man kleine Proben aus dem Reaktionsgemisch, löste in Salzsäure und fällte mit Natronlauge wieder aus, um zu sehen, wie weit die Umsetzung vorgeschritten war. Sobald die Ausfällung mit Natronlauge ölig war, hörte man mit dem Erhitzen auf, nahm mit konzentrierter Salzsäure auf, filtrierte von einem geringen unlöslichen Rückstand ab und fällte mit Natronlauge wieder aus. Dann wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und danach der Äther verdunstet. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert; zwischen 170° und 185° unter 13 mm Druck ging ein gelbes Öl über, das beim Abkühlen erstarrte.

Man erhielt daraus 2 Pikrate: in überwiegender Menge ein Pikrat vom Schmelzpunkt 134°, daneben eine geringe Menge eines in Äther leicht löslichen Pikrates vom Schmelzpunkt 113°—114°. Das aus dem Pikrat (134°) abgeschiedene Oxäthyl-indazol kristallisierte man aus Petroläther (Sdp. 50°—80°) um, glänzende weiße Schuppen vom Schmelzpunkt 101°—102°.

Reduktion des Oxäthyl-indazols.

1 g Oxäthylindazol wurde mit 10 g konzentrierter Jodwasserstoffsäure und 1 g Phosphor 8 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt.

Dabei bildete sich das β-Jodäthyl-indazol, das in silbrigen Schuppen aus Benzin vom Sdp. 60°—70° kristallisiert und bei 70° schmilzt. Der Körper zersetzt sich allmählich unter Dunkelfärbung.

Jodbestimmung nach Carius:

0,0730 g Substanz gaben 0,0636 g AgJ.

Berechnet für: $C_9H_9N_2J$.	Gefunden:
J 46,7%	47,1%

0,5 g Jodäthyl-indazol, in wenig Eisessig gelöst, wurden mit Zinkstaub $^1/_2$ Tag lang unter Rückfluß erhitzt. Man fügte dann etwas konzentrierte Salzsäure hinzu, verjagte die Essigsäure, machte alkalisch und extrahierte mit Äther.

Mit Pikrinsäure erhielt man aus diesem Auszug ein Pikrat vom Schmelzpunkt 154°, das durch Mischschmelzpunkt als das 2-Äthyl-indazol-Pikrat identifiziert wurde.

Aus dem Silbersalz und Jodhydrin in absolut ätherischer Aufschlemmung konnte man durch Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur das Oxäthyl-indazol nicht erhalten.

Ein zweiter Ansatz im Rohr bei 100° lieferte nach 8stündigem Erhitzen ebenfalls das Ausgangsmaterial zurück.

0,0978 g Substanz gaben 14,9 ccm N bei 14° und 743 mm.
0,1185 g Substanz gaben 0,2898 g CO_2 und 0,0699 g H_2O.

Berechnet für: $C_9H_{10}N_2O$.	Gefunden:
C 66,6%	66,7%
H 6,2%	6,6%
N 17,3%	17,3%

2-Oxäthyl-1-methyl-indazolium-jodid.

Aus 2 g Indazol und 1,752 g Jodmethyl erhielt man 3,4 g des quartären Salzes.

Schmelzpunkt aus absolutem Alkohol: 139°.

Der ursprünglich weiße Körper färbt sich allmählich braun.

0,1174 g Substanz gaben 0,0902 g AgJ.

Berechnet für: $C_{10}H_{13}N_2OJ$.	Gefunden:
J 41,7%	41,5%

n-Butyl-indazol[34]).

Darstellung mit Alkali.

12,5 g Indazol,
29 g n-Butylbromid,
3,64 g Natrium

in 40 ccm absolutem Alkohol lieferten nach dem üblichen Verfahren 15 g

[34]) Auwers und Allardt, B. 57, 1104 (1924).

eines Gemisches der beiden zu erwartenden Isomeren. Nach der Trennung über die Pikrate erhielt man daraus gleiche Mengen 2- und 1-Derivat.

Schmelzpunkt des 2-Pikrates: 140,5°.
Schmelzpunkt des 1-Pikrates: 92°—93°.
2-n-Butylindazol: Sdp.$_{11}$ 149°.
1-n-Butylindazol: Sdp.$_{13}$ 135°—136°.

Darstellung aus dem Silbersalz.

1,5 g Indazolsilber und
1,21 g n-Butyljodid,

in 7,5 ccm absolutem Äther suspendiert, wurden mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Da öftere Probeentnahmen zeigten, daß keine Umsetzung eintrat, wurde das Gemisch im Rohr einen Tag lang auf 100° erhitzt. Den Bombeninhalt versetzte man mit Aceton und arbeitete in der schon angegebenen Weise auf.

Es entstand bei diesem Versuch fast ausschließlich 1-(n-Butyl)-indazol, neben einer geringen Menge des 2-Derivates.

2-(n-Butyl)-1-methyl-indazolium-jodid.

2,6 g 2-n-Butyl-indazol und
2,13 g Jodmethyl

lieferten nach 8stündigem Erhitzen 4,5 g quartäres Salz. Aus absolutem Alkohol umkristallisiert, schmolz die Substanz bei 176°—177°. Pfuhl[35]) gibt 175° an.

i-Amyl-indazol.
Darstellung mit Alkali[36]).

7 g Indazol,
18 g i-Amylbromid und
2 g Natrium

ergaben in alkoholischer Lösung 4 g 2-i-Amylindazol vom Sdp.$_{11}$ 158° und 4,1 g 1-i-Amylindazol vom Sdp.$_{11}$ 148°.

Schmelzpunkt des 2-Pikrates: 116°.
Schmelzpunkt des 1-Pikrates: 65°.

2-(i-Amyl)-1-methyl-indazolium-jodid.

2,5 g 2-i-Amyl-indazol und
1,89 g Jodmethyl

ergaben
3,9 g quartäres Salz.

---

[35]) Diss. Marburg 1925.
[36]) Auwers u. Schaich, B. 54, 1744 (1921).

Aus absolutem Alkohol schied es sich in seidigen Nädelchen aus und schmolz bei 155°.

1-(i-Amyl)-2-methyl-indazolium-jodid.

1,55 g 1-i-Amyl-indazol und
1,17 g Jodmethyl

lieferten

2,4 g quartäres Salz, das nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol bei 125° unscharf schmolz.

Spaltung der quartären Salze.

Die Spaltung der quartären Salze wurde in genauer Anlehnung an die von Auwers und Pfuhl in ihrer Arbeit[37]) gegebenen Bedingungen ausgeführt.

Man hielt eine genau gewogene Menge des betreffenden Salzes 20 bis 30 Minuten unter einem Druck von 12 mm, bei einer Temperatur, die 10°—20° über dem Schmelzpunkt lag, in gelindem Sieden, destillierte dann den Kolbeninhalt in eine gewogene Vorlage und bestimmte das Gewicht der so erhaltenen Spaltbasen. Dann löste man in Äther, versetzte mit der auf das 1-Derivat berechneten Menge ätherischer Pikrinsäure und trennte das Pikratgemisch durch fraktionierte Kristallisation. Die einzelnen Ausscheidungen wurden möglichst quantitativ aufgearbeitet und durch Mischschmelzpunkt mit vorrätigen reinen Vergleichspräparaten identifiziert.

Im folgenden wird kurz angegeben, wieviel quartäres Salz jeweils verarbeitet, wieviel Spaltbasengemisch daraus erhalten und mit wieviel Pikrinsäure dieses versetzt wurde. Unter a) ist jedesmal die Menge des entstandenen 2-Pikrates angegeben, das infolge seiner Schwerlöslichkeit sofort vollständig ausfiel. Unter b) stehen die einzelnen Mengen des 1-Pikrates, die durch mehrmaliges Eindunsten nacheinander gewonnen wurden.

1-Cinnamyl-2-methyl-indazolium-jodid.

0,5 g quartäres Salz — 0,2 g Spaltbasen — 0,19 g Pikrinsäure.

a) 0,173 g Schmp. 164°; Schmp. des reinen 2-Methyl-Der.: 168°. M.-Schmp. 166°.

b) 0,110 g Schmp. 123°; Schmp. des reinen 1-Cinnamyl-Der.: 127,5° bis 128,5°. M.-Schm. 126°.

Ergebnis: 39% 1-Base,
61% 2-Base.

---

[37]) B. 58, 1360 (1925) und Diss. Pfuhl, Marburg 1925.

1-Methyl-2-oxäthyl-indazolium-jodid.

I. 1 g quartäres Salz — 0,6 g Spaltbasen — 1 g Pikrinsäure.

a) 0,45 g Schmp. 134°; Schmp. des reinen 2-Oxäthyl-Der: 134°.
M.-Schmp. 134°.
Schmp. des reinen 1-Methyl-Der.: 136°.
M.-Schmp. damit: 115°.

b) 0,3 g Schmp. 134°; Schmp. des reinen 1-Methyl-Der.: 136°.
0,15 g M.-Schmp. 134°.
0,1 g Schmp. des reinen 2-Oxäthyl-Der.: 134°.
M.-Schmp. damit: 118°.

Ergebnis: 55% 1-Base,
45% 2-Base.

II. 0,95 g quartäres Salz — 0,58 g Spaltbasen — 0,95 g Pikrinsäure.

a) 0,44 g Schmp. 133°; Schmp. des reinen 2-Oxäthyl-Der.: 134°.
M.-Schmp. 134°.
Schmp. des reinen 1-Methyl-Der.: 136°.
M.-Schmp. damit: 118°.

b) 0,21 g Schmp. 134°; Schmp. des reinen 1-Methyl-Der.: 136°.
0,20 g M.-Schmp. 134°.
0,13 g Schmp. des reinen 2-Oxäthyl-Der.: 134°.
M.-Schmp. damit: 116°.

Ergebnis: 55% 1-Base,
45% 2-Base.

1-Methyl-2(n-butyl)-indazolium-jodid.

I. 1,75 g quartäres Salz — 0,91 g Spaltbasen — 1,43 g Pikrinsäure.

a) 0,98 g Schmp. 139°; Schmp. des reinen 2-n-Butyl-Der.: 140,5°.
M.-Schmp. 139°.
Schmp. des reinen 1-Methyl-Der.: 136°.
M.-Schmp. damit: 118°.

b) 0,26 g Schmp. 134°; Schmp. des reinen 1-Methyl-Der.: 136°.
0,25 g M.-Schmp.: 132°.
0,20 g Schmp. des reinen 2-n-Butyl-Der.: 140,5°.
M.-Schmp. damit: 120°.

Ergebnis: 42% 1-Base,
58% 2-Base.

II. 1,75 g quartäres Salz — 0,90 g Spaltbasen — 1,43 g Pikrinsäure.

a) 0,90 g Schmp. 138° — 139°; Schmp. des reinen 2-n-Butyl-Der.: 140,5°.
M.-Schmp. 139°.
Schmp. d. rein. 1-Methyl-Der.: 136°.
M.-Schmp. damit: 122°.

b) 0,25 g Schmp. 134°; Schmp. des reinen 1-Methyl-Der.: 136°.
0,35 g M.-Schmp. 135°.
0,12 g Schmp. des reinen 2-n-Butyl-Der.: 140,5°.
M.-Schmp. damit: 122°.

Ergebnis: 44,5% 1-Base,
55,5% 2-Base.

1-Methyl-2(i-amyl)-indazolium-jodid.

1,8 g quart. Salz — 1,05 g Spaltbasen — 1,72 g Pikrinsäure.

a) 1,15 g Schmp. 116°; Schmp. des reinen 2-i-Amyl-Der.: 116°.
M.-Schmp. 116°.

b) 0,27 g Schmp. 128°; Schmp. des reinen 1-Methyl-Der.: 136°.
0,28 g M.-Schmp. 133°.
0,20 g.

Ergebnis: 39,5% 1-Base,
60,5% 2-Base.

1-(i-Amyl)-2-methyl-indazolium-jodid.

1,18 g quart. Salz — 0,66 g Spaltbasen — 0,77 g Pikrinsäure.

a)

b) 1,40 g Schmp. 63°; Schmp. des reinen 1-i-Amyl-Der.: 65°.
M.-Schmp. 63°.

Ergebnis: 100% 1-Base.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Chemischen Institut Marburg vom Juni 1924 bis Februar 1926 ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für seine gütige Unterstützung und seinen mir in reichem Maße erteilten Rat meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 18. Juli 1899 wurde ich, Heinrich Eduard Hermann Wilhelm Düsterdiek, zu Neuhaus im Solling (Braunschweig) geboren als Sohn des Hotelbesitzers Wilhelm Düsterdiek und seiner Ehefrau Martha geb. Stordeur. Nach vorherigem Besuch der Volksschule und einer Privatschule wurde ich Ostern 1911 in die Quarta des Gymnasiums zu Holzminden aufgenommen. Im Juni 1917 erhielt ich das Reifezeugnis und trat in den Heeresdienst ein. Im Februar 1919 wurde ich aus dem Feldheer entlassen. Ich studierte, nachdem ich mich im S.-S. 1918 bereits an der Universität Straßburg hatte immatrikulieren lassen, vom S.-S. 1919 ab in Göttingen, Leipzig, Greifswald und Marburg. In Marburg bestand ich W.-S. 1922/23 das erste, im S.-S. 1924 das zweite Verbandsexamen.

Meine akademischen Lehrer waren:

in Göttingen: Kötz, Pohl, Tammann, Windaus, Zsigmondy;
in Leipzig: Schaefer (†);
in Greifswald: Danckwortt, Posner;
in Marburg: v. Auwers, Reissert, Strecker, Thiel, Troeltsch. Krollpfeiffer, Ziegler.